

Verwendung von silanfunktionellen Polyvinylalkoholen in Grundierungsmitteln für Trennpapiere und -folien

5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von silanfunktionellen Polyvinylalkoholen in Grundierungsmittel (Primer) für Trennpapiere und -folien.

Zur Herstellung von Trennpapieren mit dehäsiven Eigenschaften
10 gegenüber Klebemitteln werden die Papierträger mit einer Silikonschicht ausgestattet. Zur Verbesserung der Silikonschicht, insbesondere um die Penetration in das Trägermaterial während der Beschichtung zu verhindern, wird das Trägerpapier vor der Auftragung der Silikonschicht mit einer Grundierung versehen.

15 Aus der DE-A 3727078 ist bekannt, Lösungen von Metallkomplexen und Filmbildnern wie Polyvinylalkohol als Grundierung einzusetzen. In der DE-A 4425737 wird als Grundierung auf dem Papier ein Wasserglasstrich ausgebildet. In dem Verfahren der EP-A 20 396789 wird als Grundierung eine Suspension enthaltend filmbildende Substanzen, Weißpigment sowie Edelmetallkatalysator aufgetragen. Die DE-A 19512663 empfiehlt einen Pigmentstrich mit Aluminiumhydroxid. In der EP-A 399079 werden zur Grundierung Organosilane oder Organosiloxane, allein oder im Gemisch mit 25 Bindemitteln wie Polyvinylalkohol, aufgetragen. Die US-A 5358977 beschreibt den Einsatz von vernetzbaren, aromatischen oder aliphatischen Substanzen als Grundierungsmittel. Die JP-A 58/214596 beschreibt mit Silan-modifiziertem Polyvinylalkohol beschichtetes Papier, welches sich zur Herstellung von Release-30 Papier eignet.

Nachteilig bei den bisher eingesetzten Grundierungen ist deren häufig nicht befriedigende Bindung zur abhäsiven Silikonschicht und eine dadurch bedingte verlängerte Temperzeit für das vernetzende Silikon, sowie die unbefriedigende Lagerstabilität.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Grundierungsmittel (Primer) zur Verfügung zu stellen, welches die obengenannten Nachteile behebt und sich insbesondere für die Herstellung von Trennpapieren mit schnellvernetzender, abhäsiver Silikonbeschichtung eignet.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von silanfunktionalen Polyvinylalkoholen in Grundierungsmittel (Primer) für Trennpapiere und -folien enthaltend mindestens einen silanhaltigen Polyvinylalkohol auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation von

a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wovon ein Anteil von 1 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen sind,

b) 0.01 bis 10 Mol-% von einem oder mehreren Silan-haltigen, ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie gegebenenfalls

c) weitere damit copolymerisierbare Comonomere, und Verseifung der damit erhaltenen Polymerisate.

Geeignete Silan-haltige Polyvinylalkohole sind vollverseifte oder teilverseifte Vinylester-Polymerisate mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol. Die vollverseiften Vinylester-Polymerisate haben einen Hydrolysegrad von vorzugsweise 97.5 bis 100 Mol-%, besonders bevorzugt 98 bis 99.5 Mol-%. Die teilverseiften Polyvinylester haben einen Hydrolysegrad von vorzugsweise 80 bis 95 Mol-%, besonders bevorzugt 86 bis 90 Mol-%. Die Höppler-Viskosität (nach DIN 53015 als 4 Gew.-%-ige wässrige Lösung) dient als Maß für das Molekulargewicht und für den Polymerisationsgrad der teil- oder vollverseiften, silanisier-

ten Vinylesterpolymerisate, und beträgt vorzugsweise von 2 bis 50 mPas.

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder
5 verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vi-
nylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-
2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, Vinylpivalat und Vinylester von
α-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, bei-
spielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma
10 Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Der Anteil an 1-Alkylvinylester beträgt 1 bis 30 Mol-%, bezogen
auf Gesamtpolymer. Bevorzugt sind 1-Alkylvinylester mit Alkyl-
resten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-
15 Atomen wie 1-Methylvinylacetat, 1-Ethylvinylacetat, sowie 1-
Propylvinylacetat. In einer besonders bevorzugten Ausführungs-
form wird 1-Methylvinylacetat copolymerisiert.

Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b)
20 sind ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen der allge-
meinen Formel (I) $R^1SiR^{2-2}(OR^3)_{1-3}$, wobei R¹ die Bedeutung
 $CH_2=CR^4-(CH_2)_{0-3}$ oder $CH_2=CR^4CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R² die Bedeutung C₁-
bis C₃-Alkylrest, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, C₁- bis C₃-
25 Alkoxyrest, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, oder Halogen,
vorzugsweise Cl oder Br hat, R³ ein unverzweigter oder ver-
zweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12
C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen wie Methyl oder Ethyl,
ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R³ gege-
benenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und
30 R⁴ für H oder CH₃ steht.

Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b)
sind auch Silan-Gruppen enthaltene Meth(acrylamide), der all-
gemeinen Formel (II) $CH_2=CR^5-CO-NR^6-R^7-SiR^{8-m}-(R^9)_{3-m}$, wobei m= 0
35 bis 2, R⁵ entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R⁶ H oder eine

Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist; R⁷ eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R⁸ eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist,
5 R⁹ eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können. In Monomeren, in denen 2 oder mehrere R⁵- oder R⁹- Gruppen vorkommen, können diese identisch oder unterschiedlich sein.

10 Beispiele für solche (Meth)acrylamido-alkylsilane sind:
3-(Meth)acrylamido-propyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltriethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltri(β-methoxyethoxy)silane, 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropyltrimethoxysilane, 2-(Meth)acrylamido-2-methylethyltrimethoxysilane, N-(2-
15 (Meth)acrylamido-ethyl)aminopropyltrimethoxysilane, 3-(Meth)-acrylamido-propyltriacetoxyxysilane, 2-(Meth)acrylamido-ethyl-trimethoxysilane, 1-(Meth)acrylamido-methyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propylmethyldimethoxysilane, 3-(Meth)acryl-amido-propyldimethylmethoxysilane, 3-(N-Methyl-(Meth)acryl-
20 amido)-propyltrimethoxysilane, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-3-hydroxypropyltrimethoxysilane, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-propyltrimethoxysilane, N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-3-(Meth)acrylamido-propylammoniumchlorid und N-N-Dimethyl-N-tri-
25 methoxysilylpropyl-2-(Meth)acrylamido-2-methylpropylammonium-chlorid.

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) sind γ-Acryl- bzw. γ-Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α-Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ-Methacryloxypropyl-
30 methyldi(alkoxy)silane; Vinylsilane wie Vinylalkyldi(alkoxy)-silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele für bevorzugte silan-
35 haltige Monomere sind 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-

Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan,
Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyl-
diethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan,
Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vi-
5 nyltriacetoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Meth-
acryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan,
Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan,
Trisacetoxyvinylsilan, Allylvinyltrimethoxysilan, Allyltriace-
toxysilan, Vinyldimethylmethoxysilan, Vinyldimethylethoxysilan,
10 Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinyldimethylacetoxysilan, Vinyliso-
butyldimethoxysilan, Vinyltriisopropyloxysilan, Vinyltributoxy-
silan, Vinyltrihexyloxysilan, Vinylmethoxydihexoxysilan, Vinyl-
trioctyloxysilan, Vinyldimethoxyoctyloxysilan, Vinylmethoxydi-
octyloxysilan, Vinylmethoxydilauryloxysilan, Vinyldimethoxylau-
15 ryloxysilan sowie auch Polyethylenglykol-modifizierte Vinylsi-
lane.

Als Silane b) werden am meisten bevorzugt Vinyltrimethoxysilan,
Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyl-
20 diethoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Meth-
acryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypro-
pyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan
und Methacryloxymethyltrimethoxysilan sowie deren Gemische.
Die Silane b) werden vorzugsweise in einer Menge von 0.01 bis
25 10.0 Mol-%, besonders bevorzugt 0.01 bis 1.5 Mol-% ethylenisch
ungesättigten, silanhaltigen Monomeren copolymerisiert.

Neben den silanhaltigen Monomeren können noch ein oder mehrere
weitere Comonomere c) in einem Anteil von vorzugsweise 0.1 bis
30 25 Mol-% enthalten sein. Beispielsweise Ethylen, Propylen, Iso-
butylen, Butadien, Isopren, Chloropren, Styrol, α -Methylstyrol,
Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Acrylnitril, Me-
thacrylnitril; Alkylvinylether wie Ethylvinylether, n-Butylvi-
nylether, iso-Butylvinylether, tert.-Butylvinylether, Cyclohe-
35 xylvinylether, Octadecylvinylether, Hydroxybutylvinylether, Cy-

clohexandimethanolmonovinylether; Vinylmethylketon, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol. Geeignet sind auch Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester und Amide wie Methyl-
5 (meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, iso-Decyl(meth)-acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Methoxyethyl(meth)acrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)-
10 acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, α -Chloracrylester, α -Cyanacrylester. Weitere Beispiele sind Vinylcarbazol, Vinylidencyanid, Vinylester, Acrylsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Mal-ein- und Fumarsäureester, mit Sulfonsäure modifizierte Monomere
15 wie 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure und deren Alkali-salze, kationische Monomere wie Trimethyl-3-(1-(meth)acrylamid-1,1-dimethylpropyl)ammoniumchlorid, Trimethyl-3-(1-(meth)acrylamidopropyl)ammoniumchlorid, 1-Vinyl-2-methyimidazol und deren quartärnisierten Verbindungen.

20

Die silanhaltigen Vinylester-Polymerisate können in bekannter Weise mittels Polymerisation hergestellt werden; vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen
25 Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung. Die Einstellung des Molekulargewichts kann in dem Fachmann bekannter Weise durch Polymerisation in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern erfolgen. Die Verseifung der silanhaltigen Vinylester-Polymerisate erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren oder im Rührkes-
30 sel, im Alkalischen oder Sauren unter Zugabe von Säure oder Base. Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel abdes-tilliert und der silanhaltige Polyvinylalkohol wird als Pulver erhalten. Die wässrige Lösung der silanhaltigen Polyvinylalko-
35 hole kann gegebenenfalls auch mittels Sprühtrocknung verdüst

werden, und der silanhaltige Polyvinylalkohol als Pulver gewonnen werden. Die Herstellung pulverförmiger, silanhaltiger Polyvinylalkohole ist beispielsweise in der DE-A 10232666 detailliert beschrieben. Gängige Trocknungsverfahren sind Wirbel-
5 schicht-, Dünnschicht-, Gefrier- und Sprühtrocknung.

Die Grundierungsmittel-Zusammensetzung kann gegebenenfalls noch weitere Bindemittel und Additive enthalten. Typische weitere

Additive und Bindemittel sind: Pigmente, Polyvinylalkohole,

10 Carboxymethylcellulosen, Stärke, Stärkederivate, Alginate, Proteine, wässrige Polymerdispersionen auf der Basis von (Meth)-acrylsäure, (Meth)acrylsäureestern, Acrylnitril, Vinylacetat, Butadien, Styrol, sowie Plastifizierungsmittel wie Ethylenglycole, Glycerin, und Katalysatoren

15

Das Auftragen der Grundierungsmittel-Zusammensetzung kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, bei-
spielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwal-

20 zen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravur-Überzugsvor-richtung, Messer- oder Rakel-Beschichtung oder mittels einer Luftbürste. Die Auftragung erfolgt vorzugsweise in einer Menge von 0.5 bis 5.0 g/m², besonders bevorzugt 1.5 bis 3.5 g/m².

25 Die Verfahren und Rezepturen für die Release-Beschichtung von Trennpapieren und -folien sind dem Fachmann bekannt. Geeignete Träger sind Papier, vor allem Rohpapiere, sowie Folien wie Polyethylen-Folien, PET-Folien, Vliese, Gewebe und Trennrohkrepp. Nach der Grundierung des Trägermaterials wird mit den genannten
30 Auftragsverfahren der Silikonstrich aufgetragen. Geeignete Si-likonpolymere mit dehäsiven Eigenschaften sind dem Fachmann bekannt, sie umfassen beispielsweise kettenförmige Dimethylpoly-siloxane mit endständigen Hydroxygruppen, die unter der Einwir-kung erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Organozinnsalzen
35 als Katalysator mit Kieselsäureestern kondensiert werden, oder

auf dem Wege der Additionsvernetzung durch Reaktion von kettenförmigen Polymeren mit Vinylendgruppen mit Wasserstoffpolysiloxanen unter Temperatureinwirkung in Gegenwart von Platinkatalysatoren erhalten werden. Die Rezepturen für den Silikonstrich
5 können gegebenenfalls noch weitere Additive enthalten, beispielsweise Filmbildhilfsmittel wie Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulosen, oder Weichmacher wie Ethylenglykol und Glycerin.

10 Beispiele:

Beispiel 1:

In einer thermostatisierten Laborapparatur mit 2.5 Liter Füllvolumen wurden unter Stickstoff 612 g Wasser, 61.2 mg Kupfer
15 (II)-Acetat und 61.2 g einer 5 gew.-%-igen Polyvinylpyrrolidon-Lösung (PVP-K90) in Wasser vorgelegt.

Unter Rühren wurden eine Lösung von 620 mg t-Butyl-per-2-ethylhexanoat (TBPEH 99 %-ig in Wasser), 322 mg t-Butyl-perneo-decanoat (Pergan PND 95 %-ig in Wasser) 4.9 g Vinyltriethoxysilan, 48.9 g Isopropenylacetat und 42.8 g Isopropanol in 612 g Vinylacetat zulaufen gelassen. Der Reaktor wurde auf 51.5°C
20 aufgeheizt, nach Abflauen der Reaktion wurde stufenweise auf 75°C aufgeheizt. Es wurde noch 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, dann abgekühlt. Die entstandenen Polymer-Perlen wurden abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet.
25

In einem Laborreaktor mit 2.5 Liter Inhalt wurden 90 g Polymer-Perlen in 810 g Methanol bei 50°C gelöst. Die Lösung wurde auf 30°C abgekühlt, bei stehendem Rührer mit 500 g Methanol überschichtet und sofort mit methanolischer NaOH versetzt (10 g
30 NaOH 46 %-ig in Wasser gelöst in 90 g Methanol) und der Rührer eingeschaltet.

Die Lösung wurde zunehmend trüber. Während der Gelphase wurde der Rührer auf höhere Drehzahl gestellt, um das Gel zu zerkleinern. Nach der Gelphase wurde noch 2 Stunden weiter reagieren
35 gelassen, mit Essigsäure neutralisiert und der gebildete Feststoff abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Es wurde ein voll-

verseifter Polyvinylalkohol mit einer Höppler-Viskosität von 28 mPas (4 %-ig in Wasser) erhalten.

Vergleichsbeispiel 1:

5 Vollverseifter, Vinylsilan-Einheiten enthaltender Polyvinylalkohol mit einer Höppler-Viskosität von 25 mPas (4 %-ig in Wasser).

Vergleichsbeispiel 2:

10 Vollverseifter, kein Silan enthaltender Polyvinylalkohol mit einer Höppler-Viskosität von 25 mPas (4 %-ig in Wasser).

Herstellung des Papiers:

Die Grundierungsmittel aus dem Beispiel und den Vergleichsbeispielen wurden jeweils mittels einer Laborleimpresse auf ein Rohpapier aufgetragen und entsprechend getrocknet (Beschichtung 1.5 g/m² bis 3 g/m²). Auf das so grundierte Papier wurde eine Trennschicht aus 100 Gew.-Teilen eines vinylterminierten Polysiloxans (Dehesive 920), 2.4 Gew.-Teilen eines H-haltigen Siloxans (Vernetzer V90) und 1 Gew.-Teil Pt-Katalysator (Katalysator OL) aufgetragen und das beschichtete Papier bei 150°C für 7 Sekunden getempert.

Beschreibung der Testmethoden:

25

Migration:

Es wurde ein Testklebeband auf die frisch silikonisierte Seite aufgebracht und anschließend wieder abgezogen. Der Klebestreifen wurde so zusammengefaltet, dass sich die klebenden Oberflächen berührten. Dann wurden die Enden auseinandergezogen (Loop-Test). Weisen die aufeinander klebenden Schichten eine gute Adhäsion auf, spricht dies für eine gute Haftung der Silikonschicht auf dem Substrat. Die Benotung beider Tests erfolgt in Schulnoten von 1 bis 6: 1 = sehr gut, 6 = sehr schlecht

35

Rub Off:

Man reibt einmal mit dem Finger kräftig über die silikonisierte Oberfläche und betrachtet diese Stelle in schräg einfallendem Licht. Treten an dieser Stelle Helligkeitsunterschiede oder

5 Streifen auf, haftet das Siliconprodukt nicht optimal. Zudem reibt man die Silikonschicht mehrmals stark mit dem Finger und beobachtet die Menge der Abriebsteilchen. Die Benotung beider Tests erfolgt in Schulnoten von 1 bis 6.

10 Testergebnisse:

	Bsp. 1	Vbsp. 1	Vbsp. 2	Bsp. 1	Vbsp. 1	Vbsp. 2
Lagerzeit	0	0	0	7 d	7 d	7 d
Migration	1	1	4	1	5	5
Rub Off	1	1	4	1	5	6

Der Test zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäß verwendeten silanhaltigen Polyvinylalkohole nach Lagerung.

15

Bestimmung der Lagerstabilität von 11 %-igen wässrigen Lösungen der modifizierten Polyvinylalkohole bei pH=8.5:

Lagerzeit	Höppler-Viskosität [mPas]	Höppler-Viskosität [mPas]
	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
sofort	28.1	25.1
1 Tag	28.1	27.8
2 Tage	28.1	31.4
3 Tage	28.2	35.8
5 Tage	28.2	42.9
7 Tage	28.2	61.7
14 Tage	28.3	90.5

Der Test zeigt, dass die erfindungsgemäß verwendeten silanhaltigen Polyvinylalkohole bei Lagerung keinen Viskositätsanstieg zeigen.

Patentansprüche:

1. Verwendung von silanfunktionellen Polyvinylalkoholen in Grundierungsmitteln für Trennpapiere und -folien enthaltend

5 mindestens einen silanhaltigen Polyvinylalkohol auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation von

10 a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wo- von ein Anteil von 1 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C- Atomen sind,

15 b) 0.01 bis 10 Mol-% von einem oder mehreren Silanhaltigen, ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie gegebenenfalls

20 c) weitere damit copolymerisierbare Comonomere, und Verseifung der damit erhaltenen Polymerivate.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der silanhaltige Polyvinylalkohol durch Copolymerisation mit Vinylacetat erhalten wird.

25

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich- net, dass ein oder mehrere 1-Alkylvinylester aus der Gruppe umfassend 1- Methylvinylacetat, 1- Ethylvinylacetat, sowie 1-Propylvinylacetat, copolymeri- siert werden.

30

4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der silanhaltige Polyvinylalkohol durch Copolymeri- sation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten,

silanhaltigen Monomeren erhalten wird aus der Gruppe umfassend

ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I) $R^1SiR^2_{0-2}(OR^3)_{1-3}$, wobei R^1 die Bedeutung $CH_2=CR^4-(CH_2)_{0-3}$ oder $CH_2=CR^4CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R^2 die Bedeutung C_1- bis C_3 -Alkylrest, C_1- bis C_3 -Alkoxyrest oder Halogen hat, R^3 ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R^3 gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^4 für H oder CH_3 steht, und

Silan-Gruppen enthaltene Meth(acrylamide), der allgemeinen Formel (II) $CH_2=CR^5-CO-NR^6-R^7-SiR^8_{m-}(R^9)_{3-m}$, wobei $m=0$ bis 2, R^5 entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R^6 H oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R^7 eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R^8 eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R^9 eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der silanhaltige Polyvinylalkohol durch Copolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, silanhaltigen Monomeren erhalten wird aus der Gruppe umfassend γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ -Methacryloxypropylmethyldi(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane, Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykolether-Reste enthalten sein können.

6. Verwendung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass 0.01 bis 1.5 Mol-% ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere copolymerisiert werden.

5 7. Verwendung nach Anspruch 1 bis 6 in Verfahren zur Release-Beschichtung von Trennpapieren und -folien, wobei nach Auftragen der Grundierung auf einen Träger ein Silikonstrich aufgetragen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D21H19/20 D21H19/82 C09D129/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B05D C09D C09J D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAPERCHEM

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	EP 1 382 621 A (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH &.) 21 January 2004 (2004-01-21) the whole document	1, 2, 4-7
P, A	-----	3
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198404 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1984-021845 XP002293103 & JP 58 214596 A (KURARAY CO LTD) 13 December 1983 (1983-12-13) cited in the application abstract	1, 2, 4-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 2004

Date of mailing of the international search report

01/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005153

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 617 239 A (KAJITANI KOICHI ET AL) 14 October 1986 (1986-10-14) das ganze Dokument, insbesondere Spalte 10, Zeilen 36-65 -----	1,2,4-7
A	EP 1 174 447 A (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH &) 23 January 2002 (2002-01-23) paragraphs '0012! - '0021!; claims 1,7,13 -----	1-6
A	DE 36 22 820 A (WACKER CHEMIE GMBH) 21 January 1988 (1988-01-21) the whole document -----	1-3
A	EP 0 799 711 A (KURARAY CO) 8 October 1997 (1997-10-08) -----	1-6
A	DE 17 71 128 A (STAUFFER WACKER SILICONE CORP) 3 February 1972 (1972-02-03) -----	
A	EP 0 399 079 A (KAEMMERER GMBH) 28 November 1990 (1990-11-28) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005153

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1382621	A	21-01-2004	DE EP US	10232666 A1 1382621 A1 2004014857 A1		05-02-2004 21-01-2004 22-01-2004
JP 58214596	A	13-12-1983		NONE		
US 4617239	A	14-10-1986	JP JP JP JP JP JP JP JP JP DE DE EP	1630103 C 2056230 B 58162391 A 1012281 B 1528325 C 58059203 A 1501612 C 58065096 A 63050478 B 3268978 D1 76490 T1 0076490 A1		20-12-1991 29-11-1990 27-09-1983 28-02-1989 30-10-1989 08-04-1983 28-06-1989 18-04-1983 07-10-1988 20-03-1986 08-12-1983 13-04-1983
EP 1174447	A	23-01-2002	DE AT DE EP JP US	10035588 A1 228147 T 50100058 D1 1174447 A1 2002121204 A 2002035193 A1		07-02-2002 15-12-2002 02-01-2003 23-01-2002 23-04-2002 21-03-2002
DE 3622820	A	21-01-1988	DE AT CA DE EP FI JP JP JP US	3622820 A1 56767 T 1296827 C 3765040 D1 0253285 A1 872795 A ,B, 1948785 C 6076573 B 63020371 A 4879336 A		21-01-1988 15-10-1990 03-03-1992 25-10-1990 20-01-1988 09-01-1988 10-07-1995 28-09-1994 28-01-1988 07-11-1989
EP 0799711	A	08-10-1997	EP DE DE	0799711 A1 69603450 D1 69603450 T2		08-10-1997 02-09-1999 30-03-2000
DE 1771128	A	03-02-1972	BE CA CH DE FR GB IL JP NL US	713423 A 919038 A1 517213 A 1771128 A1 1567337 A 1223744 A 29629 A 52021083 B 6804367 A 3436252 A		09-10-1968 16-01-1973 31-12-1971 03-02-1972 16-05-1969 03-03-1971 29-11-1971 08-06-1977 14-10-1968 01-04-1969
EP 0399079	A	28-11-1990	EP AT DE ES	0399079 A1 110131 T 58908216 D1 2057019 T3		28-11-1990 15-09-1994 22-09-1994 16-10-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005153

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D21H19/20 D21H19/82 C09D129/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B05D C09D C09J D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAPERCHEM

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, Y	EP 1 382 621 A (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH &) 21. Januar 2004 (2004-01-21) das ganze Dokument	1, 2, 4-7
P, A	-----	3
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198404 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1984-021845 XP002293103 & JP 58 214596 A (KURARAY CO LTD) 13. Dezember 1983 (1983-12-13) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1, 2, 4-7
	----- -/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

19. August 2004

01/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nestby, K

INTERNATIONALER FEDERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005153

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 617 239 A (KAJITANI KOICHI ET AL) 14. Oktober 1986 (1986-10-14) das ganze Dokument, insbesondere Spalte 10, Zeilen 36-65 -----	1,2,4-7
A	EP 1 174 447 A (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH &) 23. Januar 2002 (2002-01-23) Absätze '0012! - '0021!; Ansprüche 1,7,13 -----	1-6
A	DE 36 22 820 A (WACKER CHEMIE GMBH) 21. Januar 1988 (1988-01-21) das ganze Dokument -----	1-3
A	EP 0 799 711 A (KURARAY CO) 8. Oktober 1997 (1997-10-08) -----	1-6
A	DE 17 71 128 A (STAUFFER WACKER SILICONE CORP) 3. Februar 1972 (1972-02-03) -----	
A	EP 0 399 079 A (KAEMMERER GMBH) 28. November 1990 (1990-11-28) in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005153

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1382621	A	21-01-2004	DE EP US	10232666 A1 1382621 A1 2004014857 A1		05-02-2004 21-01-2004 22-01-2004
JP 58214596	A	13-12-1983		KEINE		
US 4617239	A	14-10-1986	JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP DE DE EP	1630103 C 2056230 B 58162391 A 1012281 B 1528325 C 58059203 A 1501612 C 58065096 A 63050478 B 3268978 D1 76490 T1 0076490 A1		20-12-1991 29-11-1990 27-09-1983 28-02-1989 30-10-1989 08-04-1983 28-06-1989 18-04-1983 07-10-1988 20-03-1986 08-12-1983 13-04-1983
EP 1174447	A	23-01-2002	DE AT DE EP JP US	10035588 A1 228147 T 50100058 D1 1174447 A1 2002121204 A 2002035193 A1		07-02-2002 15-12-2002 02-01-2003 23-01-2002 23-04-2002 21-03-2002
DE 3622820	A	21-01-1988	DE AT CA DE EP FI JP JP JP US	3622820 A1 56767 T 1296827 C 3765040 D1 0253285 A1 872795 A ,B, 1948785 C 6076573 B 63020371 A 4879336 A		21-01-1988 15-10-1990 03-03-1992 25-10-1990 20-01-1988 09-01-1988 10-07-1995 28-09-1994 28-01-1988 07-11-1989
EP 0799711	A	08-10-1997	EP DE DE	0799711 A1 69603450 D1 69603450 T2		08-10-1997 02-09-1999 30-03-2000
DE 1771128	A	03-02-1972	BE CA CH DE FR GB IL JP NL US	713423 A 919038 A1 517213 A 1771128 A1 1567337 A 1223744 A 29629 A 52021083 B 6804367 A 3436252 A		09-10-1968 16-01-1973 31-12-1971 03-02-1972 16-05-1969 03-03-1971 29-11-1971 08-06-1977 14-10-1968 01-04-1969
EP 0399079	A	28-11-1990	EP AT DE ES	0399079 A1 110131 T 58908216 D1 2057019 T3		28-11-1990 15-09-1994 22-09-1994 16-10-1994